

**Bibliographic Information**

**Polyester molding compositions with good color stability.** Nakamura, Yoshitsugu; Kawase, Shoji; Inata, Hiroo; Kurisu, Shizuka. (Teijin, Ltd., Japan). Japan. Kokai (1975), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 50067355 19750606 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 73-116763 19731019. CAN 84:60505 AN 1976:60505 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

**Patent Family Information**

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 50067355       | A2          | 19750606    | JP 1973-116763         | 19731019    |
| JP 54037632       | B4          | 19791116    |                        |             |

**Abstract**

Blend compns. contain polyesters derived chiefly from tetramethylene glycol 100, polycarbonates 5-500, vinyl monomer-grafted butadiene copolymer 1-100, and P-contg. compds. 0.001-30 parts. The compns. have good moldability, chem. resistance, mech. properties, heat-distortion resistance, and color. Thus, a compn. of poly(tetramethylene terephthalate) [24968-12-5] 100, bisphenol A polycarbonate [24936-68-3] 50, butadiene-methyl methacrylate-styrene graft copolymer [25053-09-2] derived from 40 parts 60:40 Me methacrylate-styrene and 60 parts SBR 15, and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [7558-80-7] 1.0 part was extruded at 250° and injection-molded to give a 3-mm × 50-mm-diam. disk having color value b 2.1, compared with 8.1 for a similar disk without NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Similarly used were triphenyl phosphite [101-02-0], triphenyl phosphine [603-35-0], and 9 other P-contg. compds., and similarly blended was poly(tetramethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) [28779-82-0].



特

願(4)

昭和48年10月19日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

2. 発明者

山口県豊後市山手町2丁目902 平野 芳雄  
(外3名)

3. 特許出願人

大阪市北区梅田1番地  
(300) 帯人株式会社  
代表者 大 塚 善 三

4. 代理人

東京都千代田区内京町2丁目1番1号  
(飯野ビル)  
帯人株式会社  
(7726) 弁護士 前 田 嗣  
通称先(606) 4481 高 山

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通  
(2) 委 任 状 1通  
48-116763

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

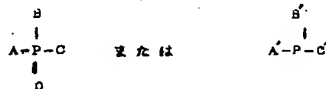
2. 特許請求の範囲

テトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル100重量部当り、

(a) ポリカーボネート5~500重量部

(b) ブタジエン系重合体にビニル系重合体をグラフト重合せしめて得られたグラフト重合体1~100重量部、及び

(c) 一般式



但し、A、B、C及びA'、B'、C'はH、-OR  
または1価の有機基。RはHまたは1価の  
有機基。A、B、C或はA'、B'、C'のうち  
の三者が相異なつても、これらの二以上  
が同一でもよく、またこれらの二者以上が

⑬ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 50-67355

⑬公開日 昭50.(1975) 6. 6

⑫特願昭 48-116763

⑭出願日 昭48.(1973) 10. 19

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6023 48 7333 48

7365 48 6843 48

7365 48 7202 48

⑮日本分類

25(1)D329

25(1)D348

25(1)B211.22

25(1)A231.6

25(1)C142.18

25(1)C318.1

⑯Int. Cl?

C08L 67/02

C08L 69/00

C08K 5/49//

C08L 67/02

C08L 69/00

C08L 9/00

C08L 25/10

C08L 33/10

最終頁へつづく

〔相互に連結して環を形成してもよい。〕

で表わされるリン化合物およびその金属塩より  
成る群から選ばれた1種または2種以上0.001  
~30重量部を配合せしめたことを特徴とする  
ポリエステル組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル組成物に関する。更に  
詳しくは芳香族ポリエステル。芳香族ポリカー  
ボネート、およびポリブタンジエン系グラフト  
共重合体よりなる成形性、耐薬品性、機械的物  
性、耐熱変形性、および色調のすぐれたポリエ  
ステル組成物に関する。

本発明はポリエステル組成物に関する。更に  
詳しくは、高い熱変形温度と得られた色調を有す  
るポリエステル組成物を提供しようとするもの  
である。

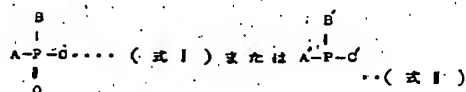
テトラメチレングリコールを主たるグリコー  
ル成分とするポリエステル、例えばポリテトラ  
メチレンテレフタレート、ポリテトラメチレン  
-2,6-ナフタリンジカルボキシレート等は、

結晶化温度が大で、通常の成形条件で成形性が優れ、しかも耐薬品性や耐摩耗性も良好なので射出成形や押出成形の素材として注目されている。しかし、これらのポリエステルは熱変形温度が充分高いものではないので、その用途が制約されるという欠点があつた。

本発明者は、前記ポリエステルのすぐれた特性を損なうことなく熱変形温度を向上させるべく鋭意研究の結果、前記ポリエステルにポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト共重合体を適量混合すると前記改良が達成されることを見出し、先に提案した。しかし、前記ポリエステル、ポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト共重合体の組成物は黄色に着色するという欠点を持つている。本発明者は該組成物の着色をなくすべく鋭意研究の結果、下記一般式ⅠまたはⅡで表わされるリン化合物またはその金属塩を適量加えるならば該組成物の着色を防止できることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、テトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル100重量部当り、

- (a) ポリカーボネート5～100重量部  
(b) ブタジエン重合体にビニル系単量体をグラフト重合せしめて得られたグラフト重合体1～100重量部、及び  
(c) 一般式



但し、A、B、O及びA'、B'、O'はH、  
-ORまたは1価の有機基、RはHまたは1価の有機基、A、B、O或はA'、B'、O'のうちの三者が相異なつても、これらの二者以上が同一でもよく、またこれらの二者以上が相互に連結して環を形成してもよい。

で表わされるリン化合物およびその金属塩より

成る群から選ばれた1種または2種以上0.001～30重量部

を配合せしめたことを特徴とするポリエステル組成物である。

本発明に用いるテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルとは、グリコール成分の70モル%以上がテトラメチレングリコールで占められるポリエステルを意味する。特に、グリコール成分の80モル%以上がテトラメチレングリコールで占められるものが好ましい。グリコール成分の30モル%以下、好ましくは20モル%以下の範囲で他種グリコール、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、レクロヘキサシメチロール、ネオペンチレングリコール等を共重合させてもよい。該ポリエステルのカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、2,7-ナフタリンジカルボン酸、1,5-ナフタリンジカルボ

ン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、セバチン酸、アジピン酸等が例示される。該カルボン酸成分はその70モル%以上が芳香族カルボン酸で占められることが好ましく、特に70モル%以上がテレフタル酸及び/または2,6-ナフタリンジカルボン酸であることが好ましい。また、該ポリエステルは制限粘度が0.3～1.5のものが好ましい。

本発明に用いるポリカーボネートはビスフェノールを主原料としてホスゲン法またはエステル交換法により製造されるものである。原料ビスフェノールとして、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(即ちビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-レクロヘキサン(即ちビスフェノールZ)等が例示される。該ポリカーボネートは平均分子量が1万ないし10万のものが好ましい。

ポリカーボネートの添加割合は、ポリエステル100重量部当り、5～100重量部、好ま

しくは10~70重量部である。ポリカーボネートの割合が5重量部より少いと熱変形温度の向上は僅少で実用上価値がなく、100重量部より多いと即配ポリエステル成形性、耐薬品性等の優れた特性を損なうことになるので好ましくない。

本発明に用いられるポリブタジエン系グラフト重合体はブタジエンを50モル%以上含むブタジエン系重合体と1種以上のビニル系重合体とのグラフト重合体とが好ましい。

かかるビニル系重合体としては、例えばメタクリル酸エステル；芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびこれ等の混合物よりなる群から選ばれた1種以上の重合体をあげることが出来る。これ等のビニル系重合体の具体例としては、炭素数1~4のメタクリル酸のアルキルエステル、好ましくはメタクリル酸メチル、ステレン、ビニルトルエン、α-メチルステレン、α-ハロゲン化ステレン、ビニルナフタレン等の芳香族モノビニル化合物、好ましく

はステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-ハロゲン化アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、好ましくはアクリロニトリルをあげることが出来る。

上記グラフト重合体のグラフト率は15~200%であることが必要であり、30~120%が特に好ましい。なお、本発明においてグラフト率とは以下の式により算出した値(%)である。

$$\text{グラフト率}(\%) = \left[ \frac{\text{アセトン不溶分の重量}}{\text{グラフト重合体中のブタジエン系重合体の重量}} - 1 \right] \times 100$$

但し、式中アセトン不溶分はグラフト重合体をアセトンに充分浸漬させた後、過心分離によつて不溶沈澱物を採取して測定した。

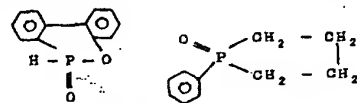
本発明で用いるグラフト重合体は、それ自体公知の塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、溶液重合、あるいは乳化重合のいずれの方法によつて製造したものでも使用出来る。又、グラ

フト重合体製造に際し、反応生成物に形成されるかもしれないグラフトしていない重合体は、それを含んだまま使用しても差支えない。

本発明の組成物には、前記式Iで表わされるリン化合物及び/または前記式IIで表わされるリン化合物またはその金属塩を添加する。前記式IにおいてもA、B、Cの三者が相異なるつてもこれらの二者以上が同一であつてもよく、またこれらの二者以上が相互に連結して環を形成してもよい。前記式IIにおけるA'、B'、C'についても同様である。これらの式で表わされるリン化合物として、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリペンチル、リン酸トリシクロヘキシル等のリン酸エステル；亜リン酸；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ(α-ヒドロキシブチル)、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル；フオスフオン酸；フェニル

ルフオスフオン酸、フェニルフオスフオン酸フェニル、フェニルフオスフオン酸ジフェニル、フオスフオン酸フェニル等のフオスフオン酸誘導体；フオスフィン酸；フェニルフオスフィン酸、ジメチルフオスフィン酸ジメチル、メチルフオスフィン酸フェニル等のフオスフィン酸誘導体；トリフェニルフオスフィン等のフオスフィン誘導体；トリフェニルフオスフィンオキシド、

或は



で示される化合物あるいはその金属塩等が例示される。これらのリン化合物の金属塩は、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビウム塩、セシウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、亜鉛塩、銅塩、カドミウム塩、アルミニウム塩、錫塩、鉛塩の如き金属の塩等が例示される。こ

これらのリン化合物又はその金属塩は1種のみを用いても2種以上を用いてもよく、その添加量は、ポリエステル100重量部当り0.001～5.0重量部、好ましくは0.01～5重量部である。添加量が0.001重量部より少ないと組成物が黄色に着色するのを充分に防ぐことができず、5.0重量部より多く添加しても本発明の効果は減打ちとなるので無意味である。

本発明の組成物を調製するには、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン系グラフト重合体及びリン化合物またはその金属塩の四者を成型までの任意の段階で任意の順序で混合すればよい。従つて、例えば

- ① ポリエステルの重合原料や重合途中の中間生成物にリン化合物又はその金属塩を添加し、得られたポリエステル、ポリカーボネートとポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時またはそれ以前に併融混合する方法、
- ② 重合を完了したポリエステルにリン化合物またはその金属塩を付着または混合したもの

と、ポリカーボネート及びポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時またはそれ以前に併融混合する方法、

- ③ ポリカーボネートにリン化合物またはその金属塩を付着または混合したものと、ポリエステル及びポリブタジエン系グラフト重合体とを成型時またはそれ以前に併融混合する方法、
- ④ ポリブタジエン系グラフト重合体の重合途中や中間生成物にリン化合物又はその金属塩を添加し、得られたポリブタジエン系グラフト重合体とポリエステル及びポリカーボネートとを成型時又はそれ以前に併融混合する方法、
- ⑤ ポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン系グラフト重合体及びリン化合物又はその金属塩の四者を成型時またはそれ以前に同時に添加し併融混合する方法、
- ⑥ 前記①～⑤の方法で併融混合する代りに容器を用いて溶解となし、均一に混合した後溶

#### 色を除去する方法

等、任意の方法を採用できる。併融混合中にポリエステルとポリカーボネートが相互に反応して材料が変化するのを抑えるため、両者の併融混合時間は30分以下、特に10分以下にするのが好ましい。

本発明の組成物は、種々の添加剤、例えば安定剤、填料、離型剤、結晶化、促進剤、補強剤（例えばガラス繊維等）、充填剤、溶剤等を含有してもよい。

本発明の組成物は熱変形温度及び衝撃強度が高く、耐摩耗性、耐薬品性及び色調が優れている。

以下、実施例により本発明を詳述するが、これらにより本発明が限定されるのではない。例中において「部」は重量部を意味する。また主要測定値は以下の方法により測定したものである。

〔極限粘度〕 オルソクロロフェノールを溶媒として35℃で測定した。

〔色調〕 ハンター型カラーメーターにより、L、a、bの値を測定した。

#### 実施例1～16及び比較例1

120℃で5時間乾燥したポリテトラメチレンテレフタレート（極限粘度0.72）、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのポリカーボネート（極限粘度0.68）ブタジエン系グラフト共重合体（ブタジエン70重量部とスチレン30重量部との共重合体60重量部にメタクリル酸メチル60重量部とスチレン40重量部とをグラフト重合して得たもの；グラフト率57.5%）、及びリン化合物又はその金属塩（第1表参照）を所定の割合で配合し、エクストルーダーを用いて250℃で溶融混合押出成形しペレット（直径約15mm、長さ約5mmの内柱状）を得、更にこれを射出成形して円筒（厚さ3mm、直径50mm）を作り、その色調を測定した結果を第1表に示した。なお、比較のため、リン化合物又はその金属塩を添加しない

円板を同様に成形し、そのものについての同様な測定結果も併記した。

第 1 表

| 例       | 組                 |              |                        | 成                       |          | 色 調  |      |      |
|---------|-------------------|--------------|------------------------|-------------------------|----------|------|------|------|
|         | ポリブチレンテレ<br>フタレート | ポリカーボネ<br>ート | ブタジエン系<br>グラフト共重<br>合体 | リン化合物又はその金属塩            |          | L    | a    | b    |
|         | (部)               | (部)          | (部)                    | 種 類                     | 添加量<br>部 |      |      |      |
| 実 施 例 1 | 100               | 10           | 10                     | 亜リン酸トリフェニル              | 0.2      | 90.3 | -0.8 | +4.3 |
| 2       | 100               | 30           | 10                     | 亜 リ ン 酸                 | 0.05     | 89.5 | -0.6 | +5.9 |
| 3       | 100               | 40           | 20                     | 亜リン酸トリメチル               | 0.5      | 88.8 | -0.9 | +3.1 |
| 4       | 100               | 50           | 5                      | フェニルフォスフオニウム塩           | 0.1      | 90.0 | -1.0 | +4.6 |
| 5       | 100               | 80           | 15                     | リ ン 酸                   | 0.05     | 86.1 | -0.5 | +5.8 |
| 6       | 100               | 100          | 20                     | トリフェニルフォスフィン            | 0.5      | 86.8 | -1.1 | +2.3 |
| 7       | 100               | 300          | 40                     | 亜 リ ン 酸                 | 1.0      | 84.4 | -0.8 | +5.6 |
| 8       | 100               | 20           | 5                      | 亜リン酸アルミニウム              | 0.05     | 89.3 | -0.6 | +6.0 |
| 9       | 100               | 40           | 10                     | フェニルフォスフオニウム<br>塩マグネシウム | 0.1      | 89.8 | -0.9 | +5.9 |
| 10      | 100               | 50           | 15                     | リン酸ナトリウム塩               | 0.05     | 88.8 | -0.8 | +5.4 |
| 11      | 100               | 50           | 15                     | "                       | 0.2      | 90.2 | -1.1 | +2.9 |
| 12      | 100               | 50           | 15                     | "                       | 0.5      | 90.2 | -1.1 | +2.6 |
| 13      | 100               | 50           | 15                     | "                       | 1.0      | 90.8 | -1.1 | +2.1 |
| 14      | 100               | 70           | 20                     | リン酸ナトリウム塩               | 0.1      | 85.9 | -0.7 | +4.8 |
| 15      | 100               | 100          | 20                     | フォスフィン酸カリウム塩            | 0.5      | 86.7 | -1.0 | +2.5 |
| 16      | 100               | 400          | 50                     | ジメチル亜フォスフ<br>イン酸ナトリウム塩  | 3.0      | 86.9 | -1.0 | +6.3 |
| 比 較 例 1 | 100               | 50           | 15                     | —                       | —        | 87.6 | -0.4 | +8.1 |

表1表の結果から、リン化合物又はその金属塩を与えないものでは $\rho$ 値が大で黄色味が強いが、本発明の組成物では $\rho$ 値が低下し、色調が改善されていることがわかる。なお、熱変形層、衝撃層等の色調以外の物件は、リン化合物又はその金属塩を加えたことにより低下しなかった。

## 実施例17~20および比較例2~3

実施例1~16の方法におけるポリチトラメチレンテレフタレート(制限粘度0.72)の代りにポリチトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(制限粘度0.75)を用いたものについての結果を表2表に示した。

表 2

| 例      | 組 成                                 |                 |                       |              |            | 色 調  |      |       |
|--------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|--------------|------------|------|------|-------|
|        | ポリチトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート<br>(部) | ポリカーボネート<br>(部) | ブタジエン系グラフト共重合体<br>(部) | リン化合物又はその金属塩 |            | L    | a    | b     |
|        |                                     |                 |                       | 種 類          | 添加量<br>(部) |      |      |       |
| 実施例 17 | 100                                 | 50              | 5                     | 亜リン酸トリフェニル   | 0.5        | 90.3 | -1.1 | +2.6  |
| " 18   | 100                                 | 150             | 40                    | リン酸塩         | 2.0        | 88.2 | -1.2 | +2.5  |
| " 19   | 100                                 | 30              | 10                    | 亜リン酸アルミニウム塩  | 0.05       | 89.7 | -0.9 | +4.6  |
| " 20   | 100                                 | 100             | 20                    | リン酸ナトリウム塩    | 0.5        | 87.8 | -1.1 | +3.1  |
| 比較例 2  | 100                                 | 50              | 5                     | —            | —          | 88.6 | -0.1 | +2.9  |
| 3      | 100                                 | 100             | 20                    | —            | —          | 86.2 | -0.5 | +10.1 |

特開 昭50-67355 (7)

第2表の結果より、リン化合物又はその金属塩を加えた本発明の組成物は、これらを添加しない比較例2-3の組成物に比べて色調が著しく改善されていることが判る。

なお、この場合にも、リン化合物又はその金属塩を加えたことにより熱変形温度、衝撃強度等の色調以外の特性が低下することはなかった。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁護士 前田 純

前記以外の発明者

山口県岩国市山手町3丁目1044 加藤 清二

山口県岩国市尾津町1丁目203 佐藤 博夫

山口県岩国市尾津町1丁目2807 栗原 登

## 住所変更届

庁内整理番号

昭和49年7月6日

### 特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

特願昭 48-116713 号

#### 2. 住所を変更した者

事件との関係 特許出願人  
旧住所 〒530 大阪市北区梅田1番地  
新住所 〒541 大阪市東区南本町1丁目11番地  
(300) 帝人株式会社  
代表者 大屋 晋三

#### 3. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号(飯野ビル)  
帝人株式会社内  
(7726) 弁護士 前田 純

#### ⑤2日本分類

#### ⑤1 Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 33/18)  
(C08L 69/00  
C08L 67/02  
C08L 9/00  
C08L 25/10  
C08L 33/10  
C08L 33/18)